

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2003-226887**(43)Date of publication of application : **15.08.2003**

(51)Int.Cl.

C10M107/34
C10M105/18
C10M105/66
C10M105/72
C10M107/44
C10M107/46
// C10N 30:08
C10N 30:10
C10N 40:30

(21)Application number : **2002-027787**(71)Applicant : **ASAHI DENKA KOGYO KK**(22)Date of filing : **05.02.2002**(72)Inventor : **YAMAMOTO GORO**
NAMIKI NAOTO**(54) POLYALKYLENE GLYCOL-BASED LUBRICANT****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyalkylene glycol-based lubricant excellent in balance between molecular weights and heat resistance/oxidation stability represented by excellence in heat resistance and oxidation stability in spite of a higher molecular weight and a high viscosity index in spite of a lower molecular weight.

SOLUTION: This polyalkylene glycol-based lubricant comprises a compound expressed by a specific formula. A refrigerating machine oil and a carbon dioxide refrigerant refrigerating machine oil using the lubricant are disclosed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-226887
(P2003-226887A)

(43) 公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|--------------------------------------|------|----------------|-------------|
| C 1 0 M 107/34 | | C 1 0 M 107/34 | 4 H 1 0 4 |
| 105/18 | | 105/18 | |
| 105/66 | | 105/66 | |
| 105/72 | | 105/72 | |
| 107/44 | | 107/44 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2002-27787 (P2002-27787)

(22) 出願日 平成14年2月5日 (2002.2.5)

(71) 出願人 000000387
旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(72) 発明者 山本 五郎
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内
(72) 発明者 並木 直人
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内
(74) 代理人 100077698
弁理士 吉田 勝広 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアルキレングリコール系潤滑剤

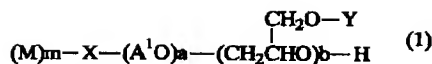
(57) 【要約】

【課題】 分子量が高くとも耐熱性・酸化安定性に優れ、分子量が低くとも粘度指数が高いという、分子量と耐熱性・酸化安定性のバランスに優れているポリアルキレングリコール系潤滑剤を提供すること。

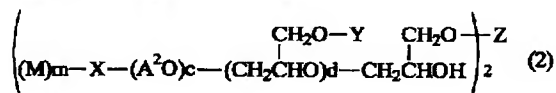
【解決手段】 特定の一般式で表わされる化合物からなるポリアルキレングリコール系潤滑剤、該潤滑剤を用いた冷凍機油及び二酸化炭素冷媒用冷凍機油。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式(1)又は一般式(2)



(式中、M及びYはアリール基を表わし、Xは酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を表わし、 A^1O はオキシアルキレン基を表わし、aは1以上の数を表わし、bは1以上の数を表わし、mは、Xが酸素原子又は硫黄原子の場合には1の数、Xが窒素原子の場合には2の数を表わす。)



(式中、 A^2O はアルキレン基を表わし、Zは2価のフェノールから水酸基を除いた残基を表わし、cは1以上の数を表わし、dは0又は1以上の数を表わし、M、X、Y及びmは一般式(1)と同義である。)

で表わされる化合物からなるポリアルキレングリコール系潤滑剤。

【請求項2】 一般式(1)又は(2)において、Xが酸素原子である請求項1に記載のポリアルキレングリコール系潤滑剤。

【請求項3】 M及びYで表わされる基のうち、1つ以上がターシャリブチルフェニル基である請求項1又は2に記載のポリアルキレングリコール系潤滑剤。

【請求項4】 請求項1、2又は3に記載のポリアルキレングリコール系潤滑剤を含有することを特徴とする冷凍機油。

【請求項5】 請求項1、2又は3に記載のポリアルキレングリコール系潤滑剤を含有することを特徴とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱や酸化に対する安定性の高いポリアルキレングリコール系潤滑剤に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアルキレングリコール系潤滑油(ポリエーテル系潤滑油、ポリオキシアルキレン系潤滑油等と呼ばれることもある。)は、比較的引火点が高いという点、水溶性にすることができるという点、毒性が少ないという点、ゴムや金属を侵さないという点、重合度により低粘度から高粘度のものまで製造が可能であるという点、劣化時の固化残留物(スラッジ)が生成しないという点等の種々の長所を有している。しかし、他の潤滑油に比べて熱や酸化に対する安定性(耐熱性・酸化安定性)に劣り、特に、空気中ではラジカル連鎖的に分解が進むという欠点を有している。ポリアルキレングリコール系潤滑油の耐熱性・酸化安定性を向上させるための方法としては、酸化防止剤を添加する方法、ポリアルキレ

ングリコール化合物自体に酸化防止性を有する基を導入する方法等が知られている。

【0003】酸化防止剤を添加する方法として、特公昭49-1339号公報、特公昭53-21106号公報、特開昭57-172996号公報、特開昭57-172997号公報等において、アミン系酸化防止剤又はフェノール系酸化防止剤を添加することにより、耐熱性・酸化安定性が向上することが開示されている。また、酸化防止性を有する基を導入する方法として、特開昭57-36194号公報では(ポリ)アルキル(ポリ)フェノール類のポリアルキレングリコールブロック重合化合物、特開昭57-12097号公報ではビスフェノール類のポリアルキレングリコール化合物、特開昭57-14697号公報ではアリールアミン類のポリアルキレングリコール化合物が開示されている。

【0004】

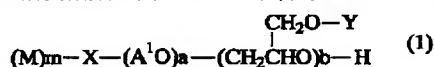
【発明が解決しようとする課題】しかし、酸化防止剤を添加する方法は、通常使用される酸化防止剤が比較的低分子量であるために揮発し易く、例えば、高温下に開放系で使用した場合には効果が持続しにくいという欠点がある。また、アミン系酸化防止剤は熱劣化による着色が甚だしく、中には発ガン性や変異原性の疑いのあるものもある。また、従来の、酸化防止性を有する基を導入する方法では、耐熱性・酸化安定性が十分とはいえず、特に、分子量が大きくなるに従い酸化防止性を有する基の相対的な割合が減少し、耐熱性・酸化安定性が不十分となるという欠点があった。また、ビスフェノール類のポリアルキレングリコール化合物のうち、分子量500~1,000程度の比較的低分子量のものは、耐熱性・酸化安定性が高いが粘度指数が低く、潤滑剤としては使用しにくいものであった。

【0005】

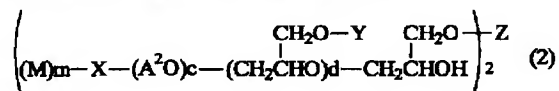
【課題を解決するための手段】そこで本発明者等は鋭意

検討した結果、特定の構造を有するポリアルキレングリコール化合物が分子量が高くとも耐熱性・酸化安定性に優れ、分子量が低くとも粘度指数が高いという、分子量

と耐熱性・酸化安定性のバランスに優れていることを見出し本発明を完成させた。即ち、本発明は、下記の一般式(1)又は一般式(2)



(式中、M及びYはアリール基を表わし、Xは酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を表わし、 A^1O はオキシアルキレン基を表わし、aは1以上の数を表わし、bは1以上の数を表わし、mは、Xが酸素原子又は硫黄原子の場合には1の数、Xが窒素原子の場合には2の数を表わす。)



(式中、 A^2O はアルキレン基を表わし、Zは2価のフェノールから水酸基を除いた残基を表わし、cは1以上の数を表わし、dは0又は1以上の数を表わし、M、X、Y及びmは一般式(1)と同義である。)

で表わされる化合物からなるポリアルキレングリコール系潤滑剤である。

【0006】また、本発明は、このポリアルキレングリコール系潤滑剤を含有することを特徴とする冷凍機油である。

【0007】

【発明の実施の形態】一般式(1)において、M及びYはアリール基を表わす。アリール基としては、例えば、フェニル、トルイル、キシリル、クメニル、メシチル、ベンジル、フェネチル、スチリル、シンナミル、ベンズヒドリル、トリチル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、ペンチルフェニル、ヘキシルフェニル、ヘプチルフェニル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、デシルフェニル、ウンデシルフェニル、ドデシルフェニル、フェニルフェニル、ベンジルフェニル、スチレン化フェニル、p-クミルフェニル、ジノニルフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル基等が挙げられる。これらのアリール基のなかでも、酸化安定性が高いことから、ブチルフェニル、ペンチルフェニル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、ドデシルフェニル、スチレン化フェニル、p-クミルフェニルが好ましく、ブチルフェニル、ペンチルフェニル、オクチルフェニルが更に好ましく、ブチルフェニルが最も好ましい。また、ブチルフェニルのなかでは、ターシャリ(以下、ターシャリをもと略記する)ーブチルフェニルが好ましく、p-tert-ブチルフェニルが最も好ましい。

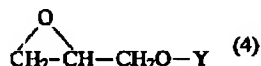
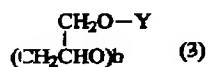
【0008】また、一般式(1)において、Xは酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を表わし、mは、Xが酸素原子又は硫黄原子の場合には1の数、Xが窒素原子の場合には2の数を表わす。尚、Xが窒素原子の場合には、一般式(1)中、 $(M)_m-X-$ の部分は、 $(M)_2-N-$ で表

わされる基となるが、 $(M)_2-N-$ で表わされる基の中の2つのMは、例えば、カルバゾール、フェノキサジン又はフェノチアジンのように、M同士が結合する構造でもよい。Xは酸素原子であることが好ましい。

【0009】 A^1O はオキシアルキレン基を表わし、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン(1, 4-ブチレンオキシド)、長鎖 α -オレフィンオキシド、スチレンオキシド等のアルキレンオキシド等を付加することにより得ることができ、付加するオキシドにより、 A^1O が決定される。 $(A^1O)_a$ の部分は、1種類のオキシアルキレン基より構成されるポリオキシアルキレン基でもよいし、2種類以上のオキシアルキレン基より構成されるポリオキシアルキレン基でもよい。 A^1O としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基又はオキシブチレン基が好ましく、オキシプロピレン基が更に好ましい。 $(A^1O)_a$ の部分が2種以上のオキシアルキレン基より構成されるポリオキシアルキレン基である場合は、オキシアルキレン基のうち1種はオキシプロピレン基であることが好ましい。尚、 A^1O がオキシエチレン基である場合は、一般式(1)で表わされる化合物の耐熱性・酸化安定性及び水溶性・水分散性が向上するが、吸湿し易くなったり、鉱油等との相溶性も低下する場合がある。

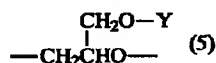
【0010】aはオキシアルキレン基の重合度を表わす1以上の数であり、好ましくは5~100であり、より好ましくは10~70であり、最も好ましくは15~50である。重合度aが100を超える場合は、一般式(1)で表わされる化合物の粘度が高くなり、潤滑剤、とくに潤滑油の基油としては使用しにくくなる場合があるためである。

【0011】一般式(1)において、一般式(3)で表わされる部分は、一般式(4)で表わされるアリールグリシジルエーテルを付加することにより得ることができる。



bは、1以上の数である。bは、b/aが、0.2以下となる数であることが好ましく、0.1以下であることが更に好ましく、0.07以下であることが最も好ましい。b/aが0.2よりも大きい場合には、一般式(1)で表わされる化合物の粘度指数が低下するために、冷凍機油等の低温で使用する用途では不都合が生じる場合がある。

【0012】尚、一般式(1)では、便宜上、A¹Oで表わされるオキシアルキレン基と、下記一般式(5)で表わされるユニットが、ブロック状に存在するような記載になっているが、A¹Oで表わされるオキシアルキレン基と一般式(5)で表わされるユニットは、一般式(1)で表わされる化合物の分子中にブロック状に存在してもよいし、ランダム状に存在していてもよい。



【0013】一般式(1)で表わされる化合物は、M-O-Hで表わされるフェノール化合物、M-S-Hで表わされるチオフェノール化合物又はM₂-N-Hで表わされるジフェニルアミン化合物等に、アルキレンオキサイド及び一般式(4)で表わされるアリールグリシジルエーテルを付加反応させることによって得ることができる。この場合、アルキレンオキサイドと一般式(4)で表わされるアリールグリシジルエーテルとを混合して反応させれば、A¹Oで表わされるオキシアルキレン基と一般式(5)で表わされるユニットは分子中にランダム状に存在し、別々に反応させれば、ブロック状に存在するように製造できる。また付加反応は、通常のポリアルキレングリコールを製造する場合と同様の条件を用いればよい。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属を触媒とし、反応終了時の触媒濃度がC、0.1～1.0質量%となるように触媒を添加して、反応温度70～150℃で反応させればよい。

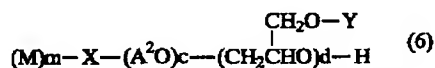
【0014】一般式(2)において、A²Oはオキシアルキレン基を表わし、cは1以上の数を表わし、上記で説明したA¹O及びaと同様である。dは、0又は1以上の数を表わす。dは、d/cが、0.1以下となる数であることが好ましく、0.07以下であることが更に好ましく、0.05以下であることが最も好ましい。d

/cが0.1よりも大きい場合には、粘度指数が小さくなり、特に低温粘度が大きくなってしまう場合があるためである。

【0015】一般式(2)において、Zは2価のフェノールから水酸基を除いた残基を表わす。2価のフェノールとしては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ビスフェノールA、臭素化ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等が挙げられる。なかでも、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール等の単核の2価フェノールの場合には、本発明のポリアルキレングリコール系潤滑剤の粘度指数の低下が少なく好ましい。一般式(2)において、M、X、Y及びmは一般式(1)と同様に、M及びYはアリール基を表わし、Xは酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を表わし、mは、Xが酸素原子又は硫黄原子の場合には1の数、Xが窒素原子の場合には2の数を表わす。

【0016】一般式(2)で表わされる化合物は、M-O-Hで表わされるフェノール化合物、M-S-Hで表わされるチオフェノール化合物又はM₂-N-Hで表わされるジフェニル化合物等に、アルキレンオキサイド、又はアルキレンオキサイドと一般式(4)で表わされるアリールグリシジルエーテルとを付加反応させて、下記の一般式(6)で表わされる化合物とした後に、2価のフェノールのジグリシジルエーテルを反応させることにより得ることができる。

【0017】



一般式(6)で表わされる化合物は、一般式(1)で表わされる化合物と同様にして得ることができる。一般式(6)で表わされる化合物とジグリシジルエーテルを反応させるには、一般式(6)で表わされる化合物に対して、ジグリシジルエーテルを滴下等の方法により徐々に添加して反応ればよい。

【0018】本発明のポリアルキレングリコール系潤滑剤は、そのまま潤滑油として使用してもよいが、必要に応じて他の潤滑性基油又は潤滑油添加剤を配合して使用することができる。他の潤滑性基油としては、鉱油、合成油又は油脂等を挙げることができる。鉱油は、天然の原油から分離されるものであり、これを適当に蒸留、精製等を行って製造される。鉱油の主成分は炭化水素、多くはパラフィン類であり、その他ナフテン分、芳香族分等を含有している。これらを水素化精製、溶剤脱れき、溶剤抽出、溶剤脱ろう、水添脱ろう、接触脱ろう、水素化分解、アルカリ蒸留、硫酸洗浄、白土処理等の精製を行った基油も好ましく使用することができる。

【0019】また、合成油とは、化学的に合成された潤滑油であって、例えば、ポリ-α-オレフィン、ポリイソブチレン(ポリブテン)、ジエステル、ポリオールエステル、リン酸エステル、ケイ酸エステル、本発明のボ

リアルキレングリコール化合物以外のポリリアルキレングリコール化合物、ポリフェニルエーテル、シリコーン、フッ素化合物、アルキルベンゼン等が挙げられる。

【0020】油脂としては、例えば、アマニ油、エノ油、オイシシカ油、オリーブ油、カカオ脂、カボック油、白カラシ油、ゴマ油、コメヌカ油、サフラワー油、シアナット油、シナキリ油、大豆油、茶実油、ツバキ油、コーン油、ナタネ油、パーム油、パーム核油、ひまし油、ひまわり油、綿実油、ヤシ油、木口ウ、落花生油等の植物性油脂；馬脂、牛脂、牛脚脂、牛酪脂、豚脂、山羊脂、羊脂、乳脂、魚油、鯨油等の動物性油脂或いはこれらの水素化物が挙げられる。

【0021】また、グリースとして用いられる場合は、本発明のポリリアルキレングリコール系潤滑剤の単独、又は鉱油、合成油等を配合した基油に、増稠剤を添加したものが基グリースとして用いられる。増稠剤としては、例えば、石鹸系又はコンプレックス石鹸系増稠剤、テレフタレメート系増稠剤、ウレア系増稠剤、ポリテトラフルオロエチレン、フルオロ化エチレン-プロピレン共重合体等の有機非石鹸系増稠剤；無機非石鹸系増稠剤等が挙げられる。

【0022】本発明のポリリアルキレングリコール系潤滑剤に配合することができる潤滑剤添加剤としては、例えば、油性剤、摩擦緩和剤、極圧剤、酸化防止剤、消泡剤、流動点降下剤、乳化剤、界面活性剤、防錆剤、防腐剤等が挙げられる。油性剤としては、例えば、ヘキサン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等の脂肪酸；ダイマー酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、トリマー酸、ナフテン酸、9（又は10）-（4-ヒドロキシフェニル）オクタデカン酸等のカルボン酸；ラウリルアミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン等のアミン；ラウリルアミド、ミリスチルアミド、パルミチルアミド、ステアリルアミド、オレイルアミド等のアミド等が挙げられる。

【0023】特に、水系潤滑剤として用いる場合は、上記の脂肪酸又はカルボン酸はアルカリ金属塩又はアルカノールアミン塩として用いることが好ましい。こうしたアルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、アルカノールアミンとしては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-シクロヘキシルジエタノールアミン、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン等が挙げられる。尚、これらの化合物のなかには、防錆性能、乳化性能を有するものもある。

【0024】摩擦緩和剤としては、例えば、ヘキサン酸

（モノ、ジ、又はトリ）グリセリド、オクタン酸（モノ、ジ、又はトリ）グリセリド、デカン酸（モノ、ジ、又はトリ）グリセリド、ラウリン酸（モノ、ジ、又はトリ）グリセリド、ミリスチン酸（モノ、ジ、又はトリ）グリセリド、パルミチン酸（モノ、ジ、又はトリ）グリセリド、ステアリン酸（モノ、ジ、又はトリ）グリセリド、オレイン酸（モノ、ジ、又はトリ）グリセリド、リシノレイン酸又は12-ヒドロキシステアリン酸重縮合物等のエステル類；硫化オキシモリブデンジアルキルジチオカーバメート、硫化オキシモリブデンジアルキルジチオホスフェート、ジシノジアルキルジチオカーバメート等の金属塩類；（ポリ）グリセリンオレイルエーテル、（ポリ）グリセリンラウリルエーテル等の（ポリ）グリセリンエーテル等が挙げられる。これらの化合物のなかには、防錆性能、酸化防止性能、乳化性能を有するものもある。

【0025】極圧剤としては、例えば、硫化オレフィン、硫化パラフィン、硫化ポリオレフィン、硫化ラード、硫化魚油、硫化鯨油、硫化大豆油、硫化ピネン油、硫化フェノール、硫化アルキルフェノール、硫化脂肪酸、ジアルキルポリスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ポリフェニレンスルフィド、アルキルメルカプタン、アルキルスルホン酸、ジチオカルバミン酸エステル、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール誘導体、チウラムジスルフィド、ジアルキルジチオリン酸2量体等の硫黄系化合物；ブチル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト、ヘキシル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト、オクチル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト、2-エチルヘキシル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト、ノニル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト、デシル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト、ラウリル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト、ミリスチル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト、パルミチル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト、ステアリル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト、オレイル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト、フェニル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト、クレジル（チオ又はジチオ）ホスフェート又はホスファイト等の（チオ又はジチオ）リン酸又は亜リン酸系化合物等が挙げられる。これらの化合物のなかには、酸化防止性能を有するものもある。

【0026】酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ビス（2, 6-ジ-tert-ブチル

ルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オクチル、3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オレイル、3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ドデシル、3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸オクチル、3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸オレイル、3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸ドデシル、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル- α -ジメチルアミノ-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(N, N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)サルファイド、トリス{(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル-オキシエチル}イソシアヌレート、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイル)イソシアヌレート、ビス{2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-tert-ブチルフェニル}サルファイド、1, 3, 5-トリス(4-ジ-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、テトラフタロイル-ジ-(2, 6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジルサルファイド)、6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリン)-2, 4-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2'-チオ-(ジエチル-ビス-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)}プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル-リン酸ジエステル、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)サルファイド等のフェノール系酸化防止剤；

【0027】1-ナフチルアミン、フェニル-1-ナフチルアミン、p-オクチルフェニル-1-ナフチルアミ

ン、p-ノニルフェニル-1-ナフチルアミン、p-ドデシルフェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン等のナフチルアミン系酸化防止剤；N, N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジイソブチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、ジオクチル-p-フェニレンジアミン、フェニルヘキシル-p-フェニレンジアミン、フェニルオクチル-p-フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン系酸化防止剤；

【0028】ジビリジルアミン、ジフェニルアミン、p, p'-ジ-n-ブチルジフェニルアミン、p, p'-ジ-tert-ブチルジフェニルアミン、p, p'-ジ-tert-ペンチルジフェニルアミン、p, p'-ジノニルジフェニルアミン、p, p'-ジデシルジフェニルアミン、p, p'-ジドデシルジフェニルアミン、p, p'-ジスチリルジフェニルアミン、p, p'-ジメトキシジフェニルアミン、4, 4'-ビス(4- α , α -ジメチルベンゾイル)ジフェニルアミン、p-イソプロポキシジフェニルアミン等のジフェニルアミン系酸化防止剤等が挙げられる。

【0029】硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジオクチルチオジプロピオネート、ジデシルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリル- β , β' -チオジブチレート、(3-オクチルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-デシルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-ラウリルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-ステアリルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、(3-オレイルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールテトラエステル、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトメチルベンズイミダゾール、2-ベンズイミダゾールジスルフィド、ジラウリルサルファイド、アミルチオグリコレート等が挙げられる。金属塩系酸化防止剤としては、例えば、ニッケルジチオカーバメート、ジンク-2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

【0030】防錆剤としては、例えば、カルシウムスルホネート、カルシウムフェネート、カルシウムサリシレート、マグネシウムスルホネート、マグネシウムフェネート、マグネシウムサリシレート、バリウムスルホネート、バリウムフェネート、バリウムサリシレート等が挙

げられる。

【0031】界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノアルキル（アリール）エーテル、ポリエチレングリコールジアルキル（アリール）エーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体、ポリオールエステル、ポリエーテルポリオール、アルカノールアミド、アルキル（ベンゼン）スルホン酸、石油スルホネート等が挙げられ、これら界面活性剤は油性剤又は乳化剤としても作用することがある。

【0032】本発明のポリアルキレングリコール系潤滑剤は、あらゆる用途の潤滑油として使用できる。例えば、工業用潤滑油、タービン油、マシン油、軸受油、圧縮機油、油圧油、作動油、内燃機関油、冷凍機油、ギヤ油、自動変速機用油（ATF）、連続可変無段変速機用油（CVT油）、トランスアクスル流体、コンプレッサー油、金属加工油、熱媒油等が挙げられる。また、すべり軸受、転がり軸受、歯車、ユニバーサルジョイント、トルクリミッタ、自動車用等速ジョイント（CVJ）、ボールジョイント、ホイールベアリング、等速ギヤ、変速ギヤ等の各種グリース等として使用することができる。

【0033】本発明のポリアルキレングリコール系潤滑剤は、耐熱性・酸化安定性に優れていることから、特に、高温で使用される潤滑油に好適に使用することができる。ここでいう高温で使用される潤滑油とは、使用時の温度が100℃又はそれ以上になる場合がある用途に用いられる潤滑油であり、例えば、オープンチェーン油、フィルム延伸機用潤滑油、コンプレッサー油、ガスタービン油等が挙げられる。

【0034】また、本発明のポリアルキレングリコール系潤滑剤は、種々の冷媒との相溶性に優れていることから、冷凍機油に使用することができる。冷媒としては、例えば、R134a、R407c、R410c等のハイドロフルオロカーボン冷媒；プロパン、ブタン、イソブタン等の炭化水素冷媒；アンモニア、二酸化炭素等が挙げられる。これらの冷媒の中でも、特に二酸化炭素を冷媒とする冷凍機においては、冷媒の吐出圧が高く、また高温となるために耐熱性の冷凍機油が求められることから、本発明のポリアルキレングリコール系潤滑剤は、このような二酸化炭素冷媒用冷凍機油として好適に使用することができる。

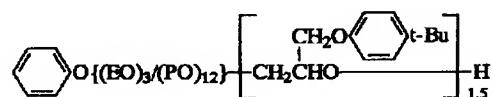
【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中、部、％等の単位は特に記載の無い限り質量基準である。また、構造式中、n-Buはブチル基、t-Buはターシャリブチル基、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基をそれぞれ表わす。

【0036】製造例1：攪拌機、温度計及び窒素導入管

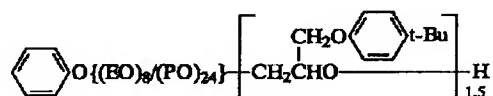
を備えたステンレス製加圧反応装置に、フェノール94g（1モル）及び触媒として水酸化カリウム6.7gを仕込み、反応装置内の雰囲気窒素を窒素で置換した後、エチレンオキサイド132g（3モル）とプロピレンオキサイド696g（12モル）の混合物を150℃で5時間かけて反応させた後、*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル309g（1.5モル）を150℃で1時間かけて反応させて、本発明品1を得た。

【0037】



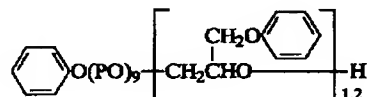
【0038】製造例2：エチレンオキサイド132gとプロピレンオキサイド696gの混合物の代わりに、エチレンオキサイド352g（8モル）とプロピレンオキサイド1,392g（24モル）の混合物を用いた以外は、製造例1と同様にして、本発明品2を得た。

【0039】



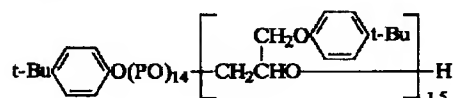
【0040】製造例3：エチレンオキサイド132gとプロピレンオキサイド696gの混合物の代わりにプロピレンオキサイド522g（9モル）を、*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル309gの代わりに、フェニルグリシジルエーテル180g（1.2モル）を用いた以外は、製造例1と同様にして、本発明品3を得た。

【0041】



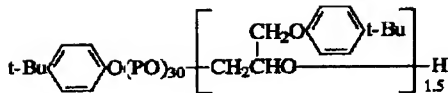
【0042】製造例4：フェノール94gの代わりに*tert*-ブチルフェノール150g（1モル）を、エチレンオキサイド132gとプロピレンオキサイド696gの混合物の代わりにプロピレンオキサイド812g（14モル）を用いた以外は、製造例1と同様にして、本発明品4を得た。

【0043】



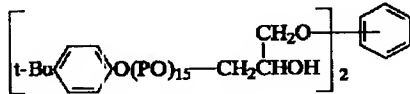
【0044】製造例5：プロピレンオキサイド812gの代わりにプロピレンオキサイド1,740g（30モル）を用いた以外は、製造例4と同様にして、本発明品5を得た。

【0045】



【0046】製造例6：製造例4と同様にして、*t*-ブチルフェノール150g（1モル）とプロピレンオキサイド928g（15モル）を反応させた後、120℃にてレゾルシノールジグリシジルエーテル111g（0.5モル）を2時間かけて反応させ、本発明品6を得た。

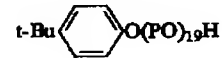
【0047】



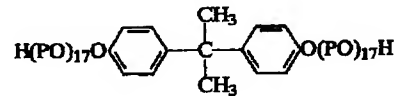
【0048】比較品1：*n*-ブタノールのエチレンオキサイド4モルとプロピレンオキサイド16モルのランダム付加物 $n\text{-BuO}\{(\text{EO})_4/(\text{PO})_{16}\}\text{H}$

【0049】比較品2：メタノールのプロピレンオキサイド21モル付加物の末端メチル封鎖物 $\text{CH}_3\text{O}(\text{PO})_{21}\text{CH}_3$

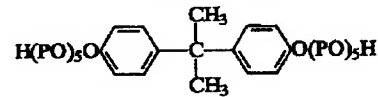
【0050】比較品3：*t*-ブチルフェノールのプロピレンオキサイド19モル付加物



【0051】比較品4：ビスフェノールAのプロピレンオキサイド34モル付加物



【0052】比較品5：ビスフェノールAのプロピレンオキサイド10モル付加物



【0053】以上の本発明品1～6、及び比較品1～5について、100℃における動粘度及び粘度指数を測定した。結果を表1に示す。

【0054】

表1

| No. | 理論分子量 | 100℃動粘度 (mm ² /s) | 粘度指数 |
|------|-------|---------------------------------|------|
| 本発明品 | 1 | 1,231 | 15.1 |
| | 2 | 2,147 | 21.5 |
| | 3 | 796 | 11.4 |
| | 4 | 1,271 | 16.2 |
| | 5 | 2,199 | 23.0 |
| | 6 | 2,262 | 24.8 |
| 比較品 | 1 | 1,178 | 10.0 |
| | 2 | 1,264 | 10.3 |
| | 3 | 1,252 | 13.5 |
| | 4 | 2,200 | 28.0 |
| | 5 | 808 | 21.0 |

【0055】＜＜熱安定性試験1＞＞本発明品1～6及び比較品1～5の各試料について、下記の方法で熱安定性を評価した。即ち、直径50mmのステンレス製シャーレに試料約2gを精秤し、120℃の熱風式恒温槽に12時間及び48時間放置した後の加熱減量を、試験前の試料質量に対する100分率で表わした。尚、加熱減量が少ないものほど耐熱性が高いといえる。結果を表2に示す。

【0056】＜＜熱安定性試験2＞＞本発明品1～6及び比較品1～5の各試料について、熱重量分析により熱安定性を評価した。結果を表2に示す。

＜試験条件＞

試験機：示差走査カロリーメーター（PERKIN ELMER社製、機種TAG-7）

セル：アルミニウム製セル

試料量：約3mg

昇温速度：常温～500℃まで、10℃/分で加熱昇温した。

雰囲気：空気気流中及び窒素気流中の2種の雰囲気中で測定した。

＜評価方法＞熱重量分析において、重量の減量が50%となった温度により評価する。尚、この50%減量時の温度が高いものほど、耐熱性が高いといえる。

【0057】

表 2

| | | 加熱減量 (%) | | 50 %減量時の温度 (℃) | |
|------|---|----------|-------|----------------|-----|
| | | 12時間後 | 48時間後 | 空气中 | 窒素中 |
| 本発明品 | 1 | 4.5 | 13.0 | 278 | 356 |
| | 2 | 7.7 | 17.7 | 272 | 352 |
| | 3 | 1.7 | 8.0 | 285 | 368 |
| | 4 | 4.0 | 11.4 | 285 | 366 |
| | 5 | 7.4 | 15.7 | 283 | 367 |
| | 6 | 2.1 | 9.9 | 278 | 359 |
| 比較品 | 1 | 82.7 | 96.7 | 220 | 298 |
| | 2 | 87.6 | 98.2 | 215 | 295 |
| | 3 | 25.9 | 54.2 | 240 | 323 |
| | 4 | 17.6 | 41.7 | 235 | 317 |
| | 5 | 4.7 | 10.9 | 268 | 351 |

【0058】<<ファレックス焼付荷重試験>>各試料の潤滑性を評価するために、ASTM-D-3233-73に準拠してファレックス焼付荷重を測定した。結果を表3に示す。

【0059】

表 3

| | | 焼付荷重 (Lbf) |
|------|---|------------|
| 本発明品 | 1 | 890 |
| | 2 | 900 |
| | 3 | 870 |
| | 4 | 890 |
| | 5 | 930 |
| | 6 | 870 |
| 比較品 | 1 | 830 |
| | 2 | 880 |
| | 3 | 900 |
| | 4 | 830 |
| | 5 | 770 |

【0060】<<R134a冷媒用冷凍機油としての評

価>>本発明品1～6及び比較品1～4の各試料について、R134a(1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン)冷媒用冷凍機油としての評価として、相溶性試験及びボンベ試験を行った。結果を表4に示す。

<冷媒との相溶性>各試料20部と冷媒80部をガラスチューブに封入した後、室温から-40℃まで、毎分1℃の速度で冷却していき、2層分離を起こす温度を測定した。

<ボンベテスト>冷媒雰囲気下における各試料の安定性を評価するために、以下の試験を行った。即ち、触媒として直径1.6mmφの鉄線を装填した300mLのボンベに各試料を50g、及び冷媒10gを封入した後、200℃まで加熱して同温度で1,000時間保持した。その後、室温まで放冷した後、減圧にして試料から冷媒を除去した。こうして得られた試料の全酸価及び色相を測定した。更に、テスト後の試料を100mLのビーカーに移して室温で5時間放置後、外観の変化を目視にて観察し、以下の評点にて評価した。

0：異常無し(テスト前と同じ状態)。

1：ビーカーの底に粉末状の沈殿物が散見される。

2：評点1と3の中間の状態

3：ビーカーの底全面が粉末状の沈殿物で覆われている。

4：固化したか、又は室温での流動性が無くなった。

【0061】

表 4

| | | 相溶性 2層分離温度 (℃) | ボンベテスト前/後の性状 | | |
|------------------|---|----------------------|--------------|-----------------|---------|
| | | | 色相 (ASTM) | 酸価 (mgKOH/g) | テスト後の外観 |
| 本 発 明 品 | 1 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| | 2 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| | 3 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| | 4 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| | 5 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| | 6 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| 比 較 品 | 1 | -15 | L0.5/L1.5 | 0.01/0.03 | 2 |
| | 2 | -38 | L0.5/L1.0 | 0.01/0.04 | 2 |
| | 3 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.02 | 1 |
| | 4 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.03 | 1 |

【0062】<<アンモニア冷媒用冷凍機油としての評価>>本発明品1～6及び比較品1～4の各試料について、前記R134a冷媒用冷凍機油としての評価と同様

にして、アンモニア冷媒用冷凍機油試験としての評価を行った。結果を表5に示す。

【0063】

表 5

| | | 相溶性 2層分離温度 (℃) | ボンベテスト前/後の性状 | | |
|------------------|---|----------------------|--------------|-----------------|---------|
| | | | 色相 (ASTM) | 酸価 (mgKOH/g) | テスト後の外観 |
| 本 発 明 品 | 1 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| | 2 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| | 3 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| | 4 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| | 5 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.03 | 1 |
| | 6 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| 比 較 品 | 1 | -35 | L0.5/白色 | 0.01/— | 4 |
| | 2 | -25 | L0.5/L1.0 | 0.01/0.04 | 2 |
| | 3 | -40以下 | L0.5/L1.0 | 0.01/0.04 | 2 |
| | 4 | -40以下 | L0.5/L2.0 | 0.01/0.05 | 3 |

【0064】<<二酸化炭素冷媒用冷凍機油としての評価>>本発明品1～6及び比較品1～4の各試料について、前記R134a冷媒用冷凍機油としての評価と同様

にして、二酸化炭素冷媒用冷凍機油試験としての評価を行った。結果を表6に示す。

【0065】

表 6

| | | 相溶性 2層分離温度 (℃) | ボンベテスト前/後の性状 | | |
|------------------|---|----------------------|--------------|-----------------|---------|
| | | | 色相 (ASTM) | 酸価 (mgKOH/g) | テスト後の外観 |
| 本 発 明 品 | 1 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| | 2 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.04 | 1 |
| | 3 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| | 4 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| | 5 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.03 | 1 |
| | 6 | -40以下 | L0.5/L0.5 | 0.01/0.01 | 0 |
| 比 較 品 | 1 | -40以下 | L0.5/白色 | 0.01/— | 4 |
| | 2 | -37~-4 | L0.5/白色 | 0.01/— | 4 |
| | 3 | -40以下 | L0.5/L1.5 | 0.01/0.06 | 3 |
| | 4 | -35 | L0.5/L2.0 | 0.01/0.08 | 3 |

【0066】

【発明の効果】本発明の効果は、分子量が高くとも耐熱性・酸化安定性に優れ、分子量が低くても粘度指数が高いという、分子量と耐熱性・酸化安定性のバランスに優

れているポリアルキレングリコール系潤滑剤を提供したことにある。また、このポリアルキレングリコール系潤滑剤を含有することを特徴とする冷凍機油、特に二酸化炭素冷媒用冷凍機油を提供したことにある。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーム(参考)

C 1 0 M 107/46

C 1 0 M 107/46

// C 1 0 N 30:08

C 1 0 N 30:08

30:10

30:10

40:30

40:30

Fターム(参考) 4H104 BB47A BE08A BG16 CB14A

CE19A CG09A LA04 LA05

PA20